

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265765

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C09K 3/10

C09K 3/10

Z

C08L 21/00

C08L 21/00

F16J 15/10

F16J 15/10

X

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-88718

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 3 月24日

(71) 出願人 000110804

ニチアス株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目 1 番26号

(72) 発明者 伊藤 修二

埼玉県朝霞市三原 2 - 22 - 28 - 502

(72) 発明者 瀬川 透

神奈川県横浜市戸塚区平戸 3 - 6 - 10 - 40
1

(74) 代理人 弁理士 永田 武三郎

(54) 【発明の名称】 ジョイントシートおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シール性が良好で、耐圧縮破壊性の高いジョイントシートを提供することである。

【解決手段】 基材繊維、充填材、該基材繊維と充填材との接着用バインダーとしてのゴム材およびゴム薬品等からなる組成物でジョイントシートが構成される。そしてこのジョイントシート中にはその剛性強化用の熱硬化性フェノール樹脂が含まれている。熱硬化性フェノール樹脂は、例えば、0.5～6重量%で、上記ゴム材は5～15重量%の含有量とするのが好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材繊維、充填材、該基材繊維と充填材との接着用バインダーとしてのゴム材およびゴム薬品等からなる組成物で構成されるジョイントシートにおいて、上記ジョイントシート中にその剛性強化用熱硬化性フェノール樹脂が所定量含まれていることを特徴とするジョイントシート。

【請求項 2】 前記熱硬化性フェノール樹脂の含有量が 0.5～6 重量%で、ゴム材の含有量が 5～15 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のジョイントシート。 10

【請求項 3】 前記熱硬化性フェノール樹脂は、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂又はこれらを変成したフェノール樹脂で、これら樹脂の架橋促進用硬化剤が添加されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のジョイントシート。

【請求項 4】 前記基材繊維としてのパルプ状有機繊維の含有量が 5～15 重量%であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のジョイントシート。

【請求項 5】 上記ゴム材として少なくともアクリロニトリルブタジエンゴム又は水素化アクリロニトリルブタジエンゴムが使われていることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載のジョイントシート。 20

【請求項 6】 基材繊維、ゴム材、充填材およびゴム薬品等からなる組成物を溶剤とともに混練して得たジョイントシート形成用組成物を、熱ロールと冷ロール間に投入し、熱ロール側へ所定の厚さまで積層させた後、熱ロールから剥離してジョイントシートを製造する方法において、ジョイントシート中に熱硬化性フェノール樹脂を 0.5～6 重量%、上記ゴム材を 5～15 重量%含有させ、熱ロールから剥離したシートさらにオートクレーブ、オープン等で二次加硫し、熱硬化性フェノール樹脂の架橋を進めることを特徴とするジョイントシートの製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石油化学プラント、各種工業用機械装置、自動車、家電など広範囲な分野で使用されるガasketの基材として用いられるジョイントシートに係り、特に水道配管、ガス配管等の配管接続部のユニオン継手に用いられるジョイントシートの改良に関する。 40

【0002】

【従来の技術】ジョイントシートは、まず、基材繊維・充填材・ゴム薬品に、溶剤に膨潤させたゴム（あるいは粉末ゴム又はラテックスに溶剤を加えたもの）をヘンシェルミキサー等で充分混練し、ジョイントシート形成用組成物（以下、混練材料と略する）を調整し、次いで、この混練材料を熱ロール（約 150℃）と冷ロール（約 20℃）とからなる一対のロール（カレンダーロール） 50

間に投入し、熱ロール側に積層させながら溶剤の蒸発・加硫を行い、最後に積層したシートを熱ロールから剥離することによって製造されてきた。製品によっては、加硫を進めるために得られたシート状物をさらにオートクレーブ等の中で二次加硫を行う場合もあった。

【0003】そして、従来は基材繊維に石綿を使用した石綿ジョイントシートが汎用され、石綿繊維の優れた強度、耐熱性や耐薬品性を利用して、水、油、空気、水蒸気などの輸送管、機器用のガasketとして使用されてきた。この石綿ジョイントシートは、無機物でありながら非常に柔軟で、高度にフィブリル化している細く表面積の大きな石綿を 60～85 重量%程度含んでおり、ジョイントシート中に石綿繊維が充分に分散し絡み合った状態となっているため、引張りや圧縮に対する強度が強く、なおかつ柔軟で圧縮性が良いために良好なシール性を保持していた。しかし石綿繊維は天然鉱物であり、資源の枯渇、採掘費および輸送費の高騰により入手が難しくなる状況等があり、最近では石綿繊維を全く使用せず、石綿以外の繊維を使用したジョイントシート（アスベストフリージョイントシート、ノンアスベストジョイントシート又は NA ジョイントシートと呼ばれる）が使用されるようになってきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが NA ジョイントシートでは、使用する基材繊維が石綿以外の無機繊維や有機繊維であり、石綿繊維と比較して繊維径が太く剛直であるために繊維の絡みが充分でなく、添加量も石綿のように 60～85 重量%まで添加することができず充填材の添加比率が大きくなり、ユニオン継手のガasketのようにシール幅が狭く、ガasketに単純な圧縮応力だけではなくユニオンナットを締め込むために起こる剪断応力と圧縮応力がかかるような使われ方をすると、ガasketを締め込んでいくときにガasketが圧縮破壊を起こしてしまうという問題が発生した。

【0005】本発明の目的は、上記問題を解決するため、シール性が良く耐圧縮破壊性が高い NA ジョイントシートを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項 1 の発明は、基材繊維、充填材、該基材繊維と充填材との接着用バインダーとしてのゴム材およびゴム薬品等からなる組成物で構成されるジョイントシートにおいて、上記ジョイントシート中にその剛性強化用熱硬化性フェノール樹脂が所定量含まれていることを要旨とする。

【0007】請求項 2 の発明は、請求項 1 の発明のジョイントシートにおいて、前記熱硬化性フェノール樹脂の含有量が 0.5～6 重量%で、ゴム材の含有量が 5～15 重量%であることを要旨とする。

【0008】請求項 3 の発明は、請求項 1 又は 2 の発明

のジョイントシートにおいて、前記熱硬化性フェノール樹脂は、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂又はこれらを変成したフェノール樹脂で、これら樹脂の架橋促進硬化剤が添加されていることを要旨とする。

【0009】請求項4の発明は、請求項1、2又は3の発明のジョイントシートにおいて、前記基材繊維としてのパルプ状有機繊維の含有量が5～15重量%であることを要旨とする。

【0010】請求項5の発明は、請求項1、2、3又は4の発明のジョイントシートにおいて、上記ゴム材として少なくともアクリロニトリルブタジエンゴム又は水素化アクリロニトリルブタジエンゴムが使われていることを要旨とする。

【0011】請求項6の発明は、基材繊維、ゴム材、充填材およびゴム薬品等からなる組成物を溶剤とともに混練して得たジョイントシート形成用組成物を、熱ロールと冷ロール間に投入し、熱ロール側へ所定の厚さまで積層させた後、熱ロールから剥離してジョイントシートを製造する方法において、ジョイントシート中に熱硬化性フェノール樹脂を0.5～6重量%、上記ゴム材を5～15重量%含有させ、熱ロールから剥離したシートさらにオートクレーブ、オープン等で二次加硫し、熱硬化性フェノール樹脂の架橋を進めることを要旨とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態としては、基材繊維、ゴム材、熱硬化性フェノール樹脂、充填材およびゴム薬品等からなる組成物を溶剤とともに混練して得たジョイントシート形成用組成物を、熱ロールと冷ロールからなる一対のロール間に投入し、熱ロール側へ所定の厚さまで積層させた後、熱ロールから剥離して製造するジョイントシートにおいて、上記ジョイントシートに熱硬化性フェノール樹脂を0.5～6重量%、好ましくは1.0～5.0重量%含有させ、上記ゴム材の含有量は、ジョイントシート中に5～15重量%、好ましくは10～14重量%とする。なお、得られたジョイントシートは、熱硬化性フェノール樹脂の架橋を進めるためにオートクレーブ、オープン等により二次加硫を行うのが望ましい。

【0013】ここで、本発明のジョイントシートに用いる熱硬化性フェノール樹脂としては、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂又はこれらを変成したフェノール樹脂を用いることができる。またこの時、熱硬化性フェノール樹脂の架橋を促進するためにヘキサメチレンテトラミン等の硬化剤を添加することもできる。

【0014】本発明のジョイントシートに用いるゴム材としては、熱硬化性フェノール樹脂との相溶性に優れ、フェノール樹脂が架橋剤としても作用するアクリロニトリルブタジエンゴム、水素化アクリロニトリルブタジエ

ンゴムが望ましいが、エチレンプロピレンゴム、スチレンブタジエンゴム、天然ゴム、イソpreneゴム、アクリルゴム、クロロpreneゴム、ブチルゴム、エピクロルヒドリンゴム、塩素化ポリエチレン等のゴム材を用いることもできる。ここで、ゴムは繊維と充填材等を接着するバインダーとして使用しているため、少ないと十分な接着効果が得られず圧縮破壊を起こしやすくなり、またシート中に空隙ができやすくなることからシール性が低下し、多すぎてもシートが柔らかくなり圧縮破壊を起こしやすくなるのでゴム材はジョイントシート中に5～15重量%、好ましくは10～14重量%程度が良い。

【0015】本発明のジョイントシートに用いる基材繊維としては、アラミド繊維、ポリオレフィン繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、セルロース繊維等のパルプ状有機繊維やロックウール、カーボン繊維、ガラス繊維、セピオライト、セラミック繊維、熔融石英繊維、化学処理高シリカ繊維、熔融珪酸アルミナ繊維、アルミナ連続繊維、安定化ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、チタン酸アルカリ繊維、ウォラストナイト、ウィスカー、ボロン繊維、金属繊維等の無機繊維や、芳香族ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ尿素繊維、ポリウレタン繊維、ポリフルオロカーボン繊維、フェノール繊維、セルロース繊維等のパルプ状をしていない有機繊維を併用して用いることもできるが、繊維径が比較的細く絡みやすいパルプ状有機繊維を基材繊維として少なくとも5～15重量%程度添加するのが望ましい。

【0016】充填材としては、カオリナイト、カーボンブラック、ホワイトカーボン、クレイ、タルク、硫酸バリウム、重炭酸ナトリウム、マイカ、グラファイト、セリサイト、焼成クレイ等を単独あるいは組み合わせ用いることができる。

【0017】ゴム薬品としては、硫黄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、過酸化物、ジニトロソベンゼンなどの加硫剤、ポリアミン系化合物、アルデヒドアミン系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバミン酸塩系化合物、スルフェンアミド系化合物、チアゾール系化合物、グアニジン系化合物、チオウレア系化合物、キサントゲン酸塩系化合物等の加硫促進剤や、老化防止剤、スコッチ防止剤、可塑剤、着色剤等の従来ジョイントシート形成用ゴム薬品として公知のゴム薬品が広く用いられる。

【0018】本発明者らは、NAジョイントシートの物性の向上の研究を従来から行っていたが、ゴム材にはシート中の空隙を埋める目止めの効果と、繊維や充填材を接着するバインダーの効果があり、ゴム材を増量するとシール性や引張強さは向上するが、シートが柔らかくなり変形しやすくなるために圧縮破壊に対しては弱くなり、ガasketをユニオン継手等に使用し、高い圧縮応力や剪断応力が加わると圧縮破壊を起こしてしまうこと

が判っていた。

【0019】そこで本発明者らは、シートのシール性を確保するためゴム量を減らさずにシートの変形を抑え剛性を上げる方法について研究を行ないジョイントシート中に比較的目の粗い金網等や、熱硬化性樹脂を多量に添加した高強度層を部分的に形成させる方法を検討したところ、引張方向の応力に対しては充分効果があるものの、シートの圧縮方向の応力に対しては効果があまりなく圧縮破壊を抑えることはできなかった。これはユニオン継手のように剪断応力と圧縮応力が複合される場合では高強度層と通常の層との界面で応力の集中が起こり、より圧縮破壊を起こしやすくなることによるものと思われる。そこでさらにシート全体の剛性を均一に上げる方法について研究を行ない、まずゴムの加硫度を上げることを検討したが弾性率はあまり上がらずシートの変形を抑えることができなかった。そこでさらに研究を行なった結果、繊維、充填材との接着性にも優れている熱硬化性フェノール樹脂を添加することによりシートの剛性を上げることができ、圧縮破壊を抑えることができることが判った。ただ、熱硬化性フェノール樹脂の添加量には適量があり、多いとシートが硬くなりガスケットがフランジ面の凹凸を吸収できずに接面で漏れが発生し、少ないと充分な剛性が得られないため、圧縮破壊を起こしてしまう。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

ゴム素練りロールにより 1 mm 程度に薄出し処理したアクリロニトリルブタジエンゴムを所定量計量した後、トルエンで膨潤させゴムのり状とし、下記表 1 の実施例 1

に示す配合の基材繊維、熱硬化性フェノール樹脂、ゴム薬品、充填材とともにヘンシェルミキサーにて 80 分間混練した。そして得られた混練材料を 150℃ に加熱された熱ロールと 20℃ に保たれた冷ロール間に投入し、熱ロール側に積層しながら加圧加硫成形し、厚さ 1.5 mm の NA ジョイントシートを得た。その後得られたシートを 130℃ で 1 時間二次加硫を行った。

実施例 2～4

下記表 1 の実施例 2～4 に示す配合材料を用い実施例 1 と同様に製造し、厚さ 1.5 mm の NA ジョイントシートを得た。

【0021】比較例 1～3

下記表 1 の比較例 1～3 に示す配合材料を用い、実施例 1 と同様に製造し、厚さ 1.5 mm の NA ジョイントシートを得た。

【0022】実施例 1～4 および比較例 1～3 の NA ジョイントシートからガスケットを打ち抜き、呼び径 1/2 B のユニオン継手に組み込み、圧縮破壊トルクと、N₂ ガス圧 5 kgf/cm² を負荷したときの 1 時間の漏れ量を測定した。実施例 1～4 は、ユニオン試験による圧縮破壊トルクが大きく、シール性が良好であることが判る。比較例 1 は熱硬化性フェノール樹脂を添加していないためシートの剛性が低く圧縮破壊トルクが小さい。また、比較例 2 のように熱硬化性フェノール樹脂を添加していてもゴム量が多いとシートの剛性が低く圧縮破壊トルクが小さくなってしまふ。比較例 3 では、熱硬化性フェノール樹脂を多量に添加しているため、圧縮破壊トルクは大きい、ガスケットが硬くなりすぎているためシール性が低下している。

【0023】

【表 1】

| 配 合 材 | | 実 施 例 | | | | 比 較 例 | | |
|----------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| ゴム材 | アクリロニトリルブタジエンゴム | 12.00 | 14.00 | 12.00 | 12.00 | 12.00 | 25.00 | 12.00 |
| フィブリル化した有機繊維 | フィブリル化したアラミド繊維 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| その他の繊維 | ロックウール | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.00 |
| | ウォラストナイト | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| 熱硬化性フェノール樹脂 | レゾール型フェノール樹脂 | 1.00 | 1.00 | — | — | — | 1.00 | 10.00 |
| | ノボラック型フェノール樹脂 | — | — | 2.00 | 4.00 | — | — | — |
| ゴム薬品 (加硫剤、加硫促進剤等) | | 10.00 | 12.00 | 10.00 | 12.00 | 10.00 | 15.00 | 10.00 |
| 充 填 材 | | 52.00 | 48.00 | 51.00 | 47.00 | 53.00 | 34.00 | 43.00 |
| 合 計 | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

【表 2】

| 配 合 材 | | 実 施 例 | | | | 比 較 例 | | |
|-------------------|------------------|-------|-----|-----|-----|-------|-----|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| ユニオン継手を 使用した試験 | 圧縮破壊トルク (kgf・cm) | 380 | 380 | 400 | 430 | 220 | 210 | 450 |
| | シール試験(cc/hr) | 1.0 | 0.8 | 1.0 | 1.1 | 1.0 | 0.8 | 15.0 |

【0024】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、水道配管、ガス配管等の配管接続部のユニオン継手に用いられるガスケットのように、シール幅が狭く、ガスケッ

トに単純な圧縮応力だけではなくユニオンナットを締め込むために起こる剪断応力と圧縮応力がかかるような使用われ方をしても、シール性が良く、圧縮破壊を起こさないガスケットを得ることができる。